

003497732

WPI Acc No: 1982-45694E/ 198222

Treatment of thermoplastic polymers - using specified disubstd.
piperidinium salt as antistatic agent

Patent Assignee: VASILENOK YU I (VASI-I)

Inventor: LAGUNOVA V N; POZHARSKII A F; VASILENOK Y U I

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 854949	B	19810815			198222	B

Priority Applications (No Type Date): SU 2711133 A 19790109

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 854949	B	6		

Abstract (Basic): SU 854949 B

Use of piperidinium salt of formula (I) where R1 is naphthenyl or 4-18C alkyl, R2 is hydroxyethyl, (CH₂CH₂O)_nH (where n = 1-30), CH₂CH₂OCO-CH₂-C₆H₅ or CH₂CH₂OCOCH₂R₃ (where R₃ is 1-18C alkyl or naphthenyl or 1-5C alkyl and A is Cl, Br, I, NO₃, ClO₄, CH₃SO₄, CH₃C₆H₄SO₃, (CH₃)₂PO₄, C₆H₅SO₃ or acyl-OCO(CH₂)_mCH₃ (where m is 0-16), as the antistatic material for surface or bulk treatment of the thermoplastic polymers, minimises the accumulation of static charge and reduces costs.

It is applied to the surface in the form of a 0.5-4.0% soln., or added to the bulk in amounts of 0.5-4.0 wt. % to yield materials with specific electric resistance of 3.4 Mohms to 12000 Mohms and 600-42000 Mohms respectively, at 20 +- 3 deg. C. and 65 +- 5% humidity.

The cpd. (I) is superior to the known alkanone-type antistatics.

Polymethyl methacrylate was treated with a 2% soln. of N-octadecyl- N-hydroxyethyl piperidinium acetate to yield a material with specific surface resistance of 7 Mohms. Bul.30/15.8.81.



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 854949

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 09.01.79 (21) 2711133/23-05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.08.81. Бюллетень № 30

Дата опубликования описания 15.08.81

(51) М. Кл.³

С 08 J 7/06

С 09 K 3/16

С 08 K 5/34

(53) УДК 678.073.
.04 (088.8)

(72) Авторы
изобретения

Ю.И.Василенок, В.Н.Лагунова, А.Ф.Пожарский,
А.М.Симонов и О.М.Багрова

(71) Заявитель

THE BATES LIBRARY

3 FEB 1982

(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ
ПОЛИМЕРОВ

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

1

Изобретение относится к способу обработки полимеров путем нанесения на них или введения в массу азотсодержащих циклических соединений для улучшения антистатических свойств.

Известен способ диэлектризации термопластичных полимеров путем нанесения на поверхность или введения в их массу азотсодержащих циклических соединений бис-солей бензимидазо-10
лия, например дихлорид-1,4-ди (N-2-ундецил-3'-β-оксиэтилбензимидазо-15
лий)-бутан и др. При введении в массу полимера таких соединений удельное поверхностное электрическое сопротивление (ρ_s) образцов составляет 2,0-10⁹-1,0.10¹¹ Ом при 20°C и относительной влажности 65%, а при по-
верхностном нанесении ρ_s - 6,9.10⁷-2,3.10¹⁰ Ом соответственно [1].

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому изобретению является

2

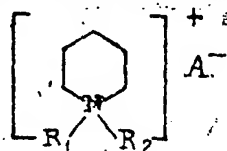
способ согласно которому азотсодержащие циклические соединения, например бис-соли пиперидиния, наносят на поверхность или вводят в массу полимера в качестве антистатика. При введении в массу полимера таких соединений удельное сопротивление (ρ_s) составляет 4,1.10⁸-1,2.10¹⁰ Ом при 20°C и относительной влажности 65% и при поверхностном нанесении ρ_s 6,0.10⁷ - 2,5.10⁸ Ом соответственно [2].

Однако по этому способу получают очень дорогую продукцию ввиду того, что процесс получения бис-солей довольно сложен и для их получения требуется дорогостоящее сырье 1,4-дибромбутан.

Цель изобретения - удешевление продукции и понижение электризации термопластичных полимеров.

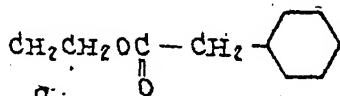
Цель достигается тем, что в способе обработки термопластичных полимеров путем нанесения на поверх-

ность или введения в массу солей пиперидиния, в качестве последних применяют соединение общей формулы



где R_1 - нафтил или $\text{C}_4 - \text{C}_{18}$ алкил

R_2 - оксиэтил $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{H}$, где $n = 1-30$, группа



$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{R}_3$, (где R_3 - $\text{C}_4 - \text{C}_{18}$ алкил или нафтил или $\text{C}_4 - \text{C}_5$ алкил

$\text{A}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{C}_6\text{O}_4^-, \text{CH}_3\text{SO}_4^-, \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-, (\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ или ацил- $\text{OCO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$, (где $m = 0-16$).

При поверхностном нанесении 0,5-4,0%-ных растворов солей пиперидиния на полимеры удельное поверхностное электрическое сопротивление (ρ_s) образцов составляет $3,4 \cdot 10^6 - 1,2 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Образцы полиэтилена при внутреннем введении 0,5-4,0 мас.% солей пиперидиния имеют ρ_s $6,0 \cdot 10^8 - 4,2 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$, предел текучести при растяжении (σ_T) $105-248$ кгс/см², предел прочности при растяжении (σ_p) $112-139$ кгс/см² и относительное удлинение при разрыве (ϵ) $250-684\%$.

Полимерные образцы, получаемые по предлагаемому способу, обладают лучшими антистатическими свойствами по сравнению с образцами полимеров, обработанными антистатиками типа алкамонов ($\rho_s > 3,3 \cdot 10^{12}$ Ом при внутреннем введении) [3] и по сравнению с известным ($\rho_s > 60 \cdot 10^7$ Ом) [2].

Антистатик согласно изобретению наносят на поверхность полимеров из растворов концентрации 0,5-4,0 мас.%. Одновременно могут применяться целевые добавки - красители, стабилизаторы, пластификаторы и др.

Антистатик можно вводить в расплав полимеров обычными способами: на вальцах, в пластосмесителе тяжелого типа или в экструдере.

Пример 1. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) на 20 с в 4,0%-ный раствор 1-оксиэтил-1-бутилпиперидиний бромида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении 2 ч. ρ_s обработанных таким способом образцов $1,5 \cdot 10^9$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 2. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из ударопрочного полистирола (УП) погружают на 20 с в 2,0%-ный раствор 1-оксиэтил-1-октадецилпиперидиний бромида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении 2 ч. ρ_s обработанных таким способом образцов $3,8 \cdot 10^6$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 3. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) погружают на 20 с в 2,0%-ный раствор 1-оксиэтил-1-нонилпиперидиний бромида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении 2 ч. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $1,4 \cdot 10^9$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 4. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полистирола блочного (ПСБ) погружают на 20 с в 2,0%-ный раствор 1-оксиэтил-1-нонилпиперидиний бромида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении 2 ч. ρ_s обработанных таким способом образцов $4,5 \cdot 10^9$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 5. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм полиметилметакрилата (ПММА) погружают на 20 с в 2,0%-ный раствор 1-оксиэтил-1-нонилпиперидиний бромида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении 2 ч. ρ_s обработанных таким способом образцов $6,2 \cdot 10^9$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 6. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из сополимера стирола с метилметакрилатом (МС) погружают на 20 с в 2,0%-ный раствор 1-оксиэтил-2-нонилпиперидиний бромида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном

ном положении 2 ч. ρ_5 обработанных таким способом образцов $8,6 \cdot 10^9$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Примеры 7-25. Соли пиперидиния наносят на поверхность полимеров так, как в примерах 1-6. Результаты приведены в табл. 1.

Пример 26. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 1 мас.% бромидом N-пентадецил-N-оксипиперидиния на вальцах при $135 \pm 5^\circ$ в мин. ρ_5 образцов $3,2 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$ и σ_T 119 кгс/см², σ_p 121 кгс/см² и ϵ 684%.

Пример 27. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 4 мас.% бромидом N-пентадецил-N-оксипиперидиния на вальцах при $135 \pm 5^\circ$ с 7 мин. ρ_5 образцов $1,4 \cdot 10^9$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$ и σ_T 105 кгс/см², σ_p 112 кгс/см² и ϵ 422%.

Пример 28. Полиэтилен высокой плотности смешивают с 4 мас.% бромидом N-пентадецил-N-оксипиперидиния на вальцах при $155 \pm 5^\circ$ с 7 мин. ρ_5 образцов $1,4 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$ и σ_T 248 кгс/см², σ_p 122 кгс/см² и ϵ 120%.

Примеры 29-34. Соли пиперидиния смешивают с полиэтиленом низкой плотности так, как в примерах 26-27. Свойства полученных образцов приведены в табл. 2.

Примеры 35-38. Соли пиперидиния смешивают с полиэтиленом высокой плотности так, как и в примере 28. Свойства полученных образцов приведены в табл. 2.

Предлагаемое изобретение упрощает и удешевляет способ понижения электризации термопластичных полимеров и может найти применение для уменьшения электризации полиэтилена, полистирола и др. и изделий на их основе в виде листов, деталей измерительных и др. приборов, емкостей, предназначенных для эксплуатации в условиях, когда недопустимо накопление зарядов статического электричества.

Использование предлагаемого способа для указанных целей дает экономический эффект 200 р. в расчете на 1 кг антистатика за счет исключения дорогостоящего сырья 1,4-дибромбутана по сравнению с известным.

Таблица 1

Пример	Полимер	Соли пиперидиния	Концентрация раствора соли пиперидиния, %	ρ_5 , Ом
1	2	3	4	5
7	ПЭНП	Бромид N-ундецил-N- β -(циклогексилацетокси)-этилпиперидиния	0,5	$1,2 \cdot 10^{10}$
8	"	Бромид N-нонил-N- β -(циклогексилацетокси)-этилпиперидиния	2,0	$5,7 \cdot 10^9$
9	"	Бромид N-пентадецил-N- β -(циклогексилацетокси)-этилпиперидиния	0,5	$3,5 \cdot 10^{10}$

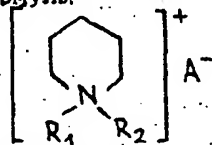
1	2	3	4	5
10	ПММА	Пара-толуолсульфонат- N-метил-N-β-(цикло- гексилацетокси)-этил- пиперидиния	2,0	$1,9 \cdot 10^9$
11	ПЭНП	Бромид N-нонил-N-пи- перидил-этилового эфи- ра нафтенных кислот	2,0	$2,2 \cdot 10^9$
12	"	Хлорид N-нафтенил-N- оксиэтил-(30) пипери- диния	2,0	$3,0 \cdot 10^8$
13	ПСБ	То же	4,0	$7,0 \cdot 10^6$
14	ПММА	Иодид N-нафтенил-N- пиперидилэтилового эфира уксусной кисло- ты	2,0	$8,2 \cdot 10^8$
15	Полипро- пилен ПП	То же	4,0	$4,6 \cdot 10^7$
16	ПЭНП	Нитрат N-нафтенил-N- пиперидил-этилового эфира стеариновой кислоты	1,0	$9,4 \cdot 10^8$
17	ПСБ	То же	4,0	$8,1 \cdot 10^6$
18	ПММА	Перхлорат N-октадецил- -N-метил-пиперидиния	4,0	$3,4 \cdot 10^6$
19	ПЭНП	Метасульфат N-ундецил- -N-пентил-пиперидиния	2,0	$7,0 \cdot 10^7$
20	ПСБ	Диметафосфат N-нафтенил- -N-оксиэтил (10) пипери- диния	2,0	$4,0 \cdot 10^7$
21	ПЭНП	Бензосульфат N-нонил- -N-оксиэтил (20) пипери- диния	2,0	$2,4 \cdot 10^8$
22	ПСБ	Ацетат N-октадецил-N-окси- этил-пиперидиния	2,0	$9,0 \cdot 10^6$
23	ПММА	То же	2,0	$7,0 \cdot 10^6$
24	ПП	"	2,0	$1,4 \cdot 10^7$
25	ПЭНП	Стеарат N-октадецил-N-окси- этилпиперидиния	2,0	$8,2 \cdot 10^7$

Т а б л и ц а 2

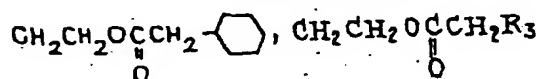
При- мер	Поли- мер	Соли пиперидиния	Коли- чество с ли пипе- ридиния, введен- ной в поли- мер, мас. %	$\rho_g, \text{Ом}$	σ_T $\frac{\text{кгс}}{\text{см}^2}$	σ_p $\frac{\text{кгс}}{\text{см}^2}$	$\epsilon, \%$
29	Полиэтилен низкой плотности	Бромид N-нонил- N-оксиэтилпипери- диния	4,0	$1,7 \cdot 10^{10}$	109	122	520
30	То же	Бромид N-ундецил- -N- β - (циклогек- силацетокси)-этил- пиперидиния	4,0	$1,9 \cdot 10^{10}$	103	138	566
31	"	Бромид N-нонил-N- β (циклогексилацеток- си)-этилпипериди- ния	1,0	$6,0 \cdot 10^9$	123	139	580
32	"	Бромид N-нонил- -N-пиперидилэтило- вого эфира нафте- новых кислот	0,5	$4,2 \cdot 10^{10}$	144	138	574
33	"	Пара-толуолсульфо- нат-N-метил-N- β - (циклогексилацеток- си)-этилпипериди- ния	1,0	$7,6 \cdot 10^9$	109	134	530
34	"	Хлорид N-нафте- нил-N-оксиэтил (30) пипериди- ния	1,0	$9,0 \cdot 10^8$	105	124	503
35	Полиэтилен высокой плотнос- ти	Бромид N-нонил- -N- β - (пипериди- лацетокси) этил- пиперидиния	1,0	$2,1 \cdot 10^{10}$	237	120	172
36	То же	Нитрат N-нафтенил- -N-пиперидилэтило- вого эфира стеари- новой кислоты	4,0	$1,0 \cdot 10^9$	238	134	260
37	"	Диметафосфат N-наф- тенил-N-оксиэтил (10) -пиперидиния	4,0	$6,0 \cdot 10^8$	242	131	270
38	"	Стеарат N-октаде- цил-N-оксиэтилпи- перидиния	4,0	$9,6 \cdot 10^8$	235	130	250

Формула изобретения

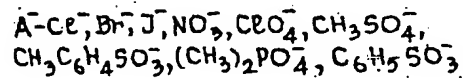
Способ обработки термопластичных полимеров путем нанесения на поверхность или введения в массу солей пиперидиния, отличающийся тем, что, с целью снижения электризации, и удешевления продукции, в качестве солей пиперидиния применяют соединения общей формулы



где R_1 - нафтенил или C_4 - C_{18} -алкил,
 R_2 - оксиэтил $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, где $n = 1-30$, группа



где R_3 - C_4 - C_{18} - алкил или нафтенил или C_4 - C_5 -алкил;



или ацил- $\text{OCO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$, где $m = 0-16$.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 410047, кл. С 09к 3/16, 15.11.72.
2. Авторское свидетельство СССР № 427961, кл. С 09к 3/16, 09.06.72 (прототип).

3. Справочник по пластическим массам. М. "Химия", 1969, т.2, с.445.

Составитель А. Кулакова

Редактор М. Недолуженко Техред М. Рейвес Корректор Г. Решетник

Заказ 6826/34

Тираж 530

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4